

10/180403  
509336

## 日 本 国 特 許 庁

JAPAN PATENT OFFICE

REC'D 09 MAY 2003

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 3月 7日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-061541

[ST.10/C]:

[JP2002-061541]

出 願 人

Applicant(s):

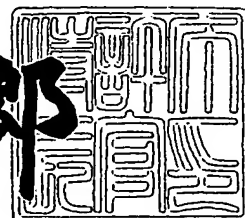
昭和電工株式会社

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 2月18日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特2003-3008284

【書類名】 特許願

【整理番号】 11H140065

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B01J 37/00

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県川崎市麻生区上麻生 4 - 2 9 - 1 - 3 0 9

    【氏名】 辰巳 敬

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県横浜市栄区小菅ヶ谷 1 - 5    1 - 2 1 4 号

    【氏名】 呉 鵬

【特許出願人】

    【識別番号】 000002004

    【氏名又は名称】 昭和電工株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100118740

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 柿沼 伸司

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 010227

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書    1

    【物件名】 図面    1

    【物件名】 要約書    1

    【包括委任状番号】 0102656

【プルーフの要否】 要

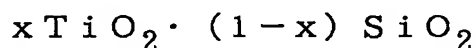
【書類名】 明細書

【発明の名称】 チタノシリケート、該チタノシリケートの製造方法、及び該チタノシリケートを用いた酸化化合物の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 脱水状態で測定した赤外吸収スペクトルにおいて、該スペクトルのチャートが  $930 \pm 15 \text{ cm}^{-1}$  に極大値をもつ吸収帯を有することを特徴とする組成式 (1) で表されるチタノシリケート。

組成式 (1)



(式中  $x$  は  $0.0001 \sim 0.2$  である。)

【請求項 2】 脱水状態で測定した赤外吸収スペクトルにおいて、該スペクトルのチャートが  $930 \pm 15 \text{ cm}^{-1}$  に加えて  $865 \pm 15 \text{ cm}^{-1}$  にも極大値をもつ吸収帯を有することを特徴とする請求項 1 に記載のチタノシリケート。

【請求項 3】 脱水状態で測定した赤外吸収スペクトルにおいて、該スペクトルのチャートが  $930 \pm 15 \text{ cm}^{-1}$  に加えて  $1010 \pm 15 \text{ cm}^{-1}$  にも極大値を有する吸収帯を有することを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 に記載のチタノシリケート。

【請求項 4】 表 1 に記載した粉末 X 線回折線で特徴づけられる構造コード MWW を有する結晶性チタノシリケートである請求項 1 ～ 請求項 3 のいずれかに記載のチタノシリケート。

【表 1】

表 1 MWW構造の与える粉末X線回折線

d/Å	相対強度 (s : 強い、m : 中程度、w : 弱い)
12.3 ± 0.6	s
11.0 ± 0.6	s
8.8 ± 0.5	s
6.2 ± 0.4	m
5.5 ± 0.3	w
3.9 ± 0.2	m
3.7 ± 0.2	w
3.4 ± 0.2	s

【請求項 5】 x が 0.001 ~ 0.2 であることを特徴とする請求項 1 ~ 請求項 4 のいずれかに記載のチタノシリケート。

【請求項 6】 請求項 1 ~ 請求項 5 のいずれかに記載のチタノシリケートを製造する方法において、該製造方法が以下の第 1 工程 ~ 第 4 工程を含むことを特徴とするチタノシリケートの製造方法。

#### 第 1 工程

テンプレート化合物、硼素含有化合物、ケイ素含有化合物及び水を含有する混合物を加熱して前駆体を得る工程

#### 第 2 工程

第 1 工程で得た前駆体を酸処理する工程

#### 第 3 工程

第 2 工程で得た酸処理された前駆体をテンプレート化合物、チタン含有化合物および水を含有する混合物と共に加熱して再度前駆体を得る工程

#### 第 4 工程

第 3 工程で得られた前駆体を焼成してチタノシリケートを得る工程

【請求項 7】 第 1 工程と第 2 工程の間に以下の第 1 - 2 工程を行い、第 2 工程で第 1 - 2 工程で得られた物質を前駆体として用いることを特徴とする請求項 6 に記載のチタノシリケートの製造方法。

## 第 1 - 2 工程

## 第 1 工程で得た前駆体を焼成する工程

【請求項 8】 第 3 工程と第 4 工程の間に以下の第 3 - 2 工程を行い、第 4 工程で第 3 - 2 工程で得られた物質を前駆体として用いることを特徴とする請求項 6 又は請求項 7 に記載のゼオライト物質の製造方法。

## 第 3 - 2 工程

## 第 3 工程で得た前駆体を酸処理する工程

【請求項 9】 テンプレート化合物が窒素含有化合物であることを特徴とする請求項 6 ~ 請求項 8 のいずれかに記載のチタノシリケートの製造方法。

【請求項 10】 窒素含有化合物がピペリジン、ヘキサメチレンイミン及び両者の混合物からなる群から選ばれた少なくとも一種以上であることを特徴とする請求項 9 に記載のゼオライト物質の製造方法。

【請求項 11】 硼素含有化合物が硼酸、硼酸塩、酸化硼素、ハロゲン化硼素及びトリアルキル硼素類からなる群から選ばれた少なくとも一種以上であることを特徴とする請求項 6 ~ 請求項 10 のいずれかに記載のチタノシリケートの製造方法。

【請求項 12】 ケイ素含有化合物がケイ酸、ケイ酸塩、酸化ケイ素、ハロゲン化ケイ素、フュームドシリカ類、テトラアルキルオルトケイ酸エステル類及びコロイダルシリカからなる群から選ばれた少なくとも一種以上であることを特徴とする請求項 6 ~ 請求項 11 のいずれかに記載のチタノシリケートの製造方法。

【請求項 13】 第 1 工程の混合物における硼素とケイ素の割合が、そのモル比で硼素：ケイ素 = 0.3 ~ 10 : 1 の範囲であることを特徴とする請求項 6 ~ 請求項 12 のいずれかに記載のチタノシリケートの製造方法。

【請求項 14】 第 1 工程の混合物における水とケイ素の割合が、そのモル比で水：ケイ素 = 5 ~ 200 : 1 の範囲であることを特徴とする請求項 6 ~ 請求項 13 のいずれかに記載のチタノシリケートの製造方法。

【請求項 15】 第 1 工程の混合物におけるテンプレート化合物とケイ素の割合が、そのモル比でテンプレート化合物：ケイ素 = 0.1 ~ 5 : 1 の範囲であることを特徴とする請求項 6 ~ 請求項 14 のいずれかに記載のチタノシリケートの

製造方法。

【請求項16】 第1工程での加熱温度が110℃～200℃の範囲であることを特徴とする請求項6～請求項15のいずれかに記載のチタノシリケートの製造方法。

【請求項17】 第2工程での酸処理に使用する酸が硝酸または硫酸であることを特徴とする請求項6～請求項16のいずれかに記載のチタノシリケートの製造方法。

【請求項18】 第3工程での加熱温度が110℃～200℃の範囲であることを特徴とする請求項6～請求項17のいずれかに記載のチタノシリケートの製造方法。

【請求項19】 第4工程での焼成温度が200℃～700℃の範囲であることを特徴とする請求項6～請求項18のいずれかに記載のチタノシリケートの製造方法。

【請求項20】 第1～2工程での焼成温度が200℃～700℃の範囲であることを特徴とする請求項7～請求項19のいずれかに記載のチタノシリケートの製造方法。

【請求項21】 第3工程において、第2工程で酸処理された前駆体とテンプレート化合物、チタン含有化合物及び水を含む混合物とをあらかじめ混合した後、加熱することを特徴とする請求項6～請求項20のいずれかに記載のチタノシリケートの製造方法。

【請求項22】 第3工程において、第2工程で酸処理された前駆体、チタン含有化合物及び水を含む混合物と、テンプレート化合物及び水を含む混合物とを隔離して仕込み、前駆体、チタン含有化合物及び水を含む混合物と、テンプレート化合物及び水を含む混合物の蒸気とを接触させるドライゲル法を用いることを特徴とする請求項6～請求項21のいずれかに記載のチタノシリケートの製造方法。

【請求項23】 請求項1～請求項5のいずれかに記載のチタノシリケートの存在下に、過酸化物を酸化剤とし有機化合物の酸化反応を行うことを特徴とする酸化化合物の製造方法。

【請求項 2 4】 酸化剤が、過酸化水素、*t*-ブチルヒドロペルオキシド、*t*-アミノヒドロペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド、エチルベンゼンヒドロペルオキシド、シクロヘキシルヒドロペルオキシド、メチルシクロヘキシルヒドロペルオキシド、テトラリンヒドロペルオキシド、イソブチルベンゼンヒドロペルオキシド、エチルナフタレンヒドロペルオキシド及び過酢酸からなる群から選ばれた少なくとも一種以上の化合物であることを特徴とする請求項 2 3 に記載の酸化化合物の製造方法。

【請求項 2 5】 酸化反応を、アルコール類、ケトン類、ニトリル類及び水からなる群から選ばれた少なくとも一種以上の溶媒存在下に行うことを特徴とする請求項 2 3 又は請求項 2 4 のいずれかに記載の酸化化合物の製造方法。

【請求項 2 6】 有機化合物の酸化反応がエポキシ化反応またはジオール化反応であることを特徴とする請求項 2 3 ～請求項 2 5 のいずれかに記載の酸化化合物の製造方法。

【請求項 2 7】 有機化合物の酸化反応がアンモオキシム化反応であることを特徴とする請求項 2 3 ～請求項 2 5 のいずれかに記載の酸化化合物の製造方法。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0 0 0 1】

##### 【産業上の利用分野】

本発明はチタノシリケート、該チタノシリケートの製造方法、及び該チタノシリケートを用いた酸化化合物の製造方法に関する。

##### 【0 0 0 2】

更に詳しくは、脱水状態で測定した赤外吸収スペクトルにおいて、該スペクトルのチャートが  $930 \pm 15 \text{ cm}^{-1}$  に極大値をもつ吸収帯を有することを特徴とするチタノシリケート、該チタノシリケートの製造方法及び該チタノシリケートを用いた酸化化合物の製造方法に関する。

##### 【0 0 0 3】

##### 【従来技術】

一般に「ゼオライト (Zeolite)」とは、古くは結晶性の多孔質アルミノシリケートの総称であり、構造の基本単位は四面体構造を有する  $(\text{SiO}_4)^4$

及び  $(\text{AlO}_4)^{5-}$  である。しかし、近年、アルミノホスフェイト等の他の多くの酸化物にもゼオライト特有の、もしくは類似の構造が存在することが明らかになってきた。

#### 【0004】

また、国際ゼオライト学会（以後、「IZA」と略す。）は、ゼオライトの定義に関して「Atlas of Zeolite Structure Types (W. Meier, D. H. Meier, D. H. Olson and Ch. Baerlocher, 5th. Edition, 2001, Elsevier)」(以後、「アトラス」と略す。)にまとめ、これによればアルミノシリケート以外でも同様の構造を持つ物質を構造を規定する対象物質として取り上げ、ゼオライト類似物質 (Zeolite-like Materials) と呼んでいる。

#### 【0005】

この経緯について詳しくは「ゼオライトの科学と工学」(小野嘉夫、八嶋建明 編、株式会社 講談社 2000年7月10日 発行)に記載がある。

#### 【0006】

本明細書中の「ゼオライト」の定義は、アルミノシリケートのみでなく、チタノシリケート等の類似構造を持つものも含むとする「ゼオライトの科学と工学」(小野嘉夫、八嶋建明 編、株式会社 講談社 2000年7月10日 発行)に記載の定義によるものとする。

#### 【0007】

また、本明細書でのゼオライトの構造には、IZAにより承認された構造の解明に最初に使用された標準物質の名前に由来するアルファベット大文字3個からなる構造コードを使用する。これはアトラスに収録されたもの、及び第5版以降に承認されたものを含む。

#### 【0008】

さらに、本明細書での「アルミノシリケート」及び「チタノシリケート」とは、結晶性／非結晶性の違い、多孔質であるかないか等の性状には一切制限はなく特に断りがない限り全ての性状の「アルミノシリケート」及び「チタノシリケ-



ト」を指すものとする。

【0009】

また、本明細書での「分子ふるい」とは、分子をその大きさによりふるい分けする作用及び操作、さらにその機能を有する物であり、ゼオライトもその中に含まれる。詳しくは「標準化学用語辞典（日本化学会 編、丸善株式会社 平成3年3月30日 発行）」の「分子ふるい」の項に記載がある。

【0010】

近年、ゼオライトの一種であるチタノシリケートを触媒とし、過酸化物を酸化剤とした有機化合物の酸化反応が種々検討されてきた。中でも結晶性チタノシリケートの一種であるTS-1は、その合成方法が米国特許4410501号公報により開示された後に種々の過酸化物を用いた酸化反応に活性を示すことが見いだされ様々な反応に応用された。その具体例として例えば、過酸化水素、又は有機過酸化物を酸化剤としたオレフィン化合物のエポキシ化において、TS-1を触媒とする方法が特公平4-5028号公報で開示されていることを挙げる事ができる。

【0011】

TS-1の構造コードは代表的な合成ゼオライトであるZSM-1と同様のMFIであり、酸素10員環を有している。脱水状態で測定したTS-1の赤外吸収スペクトルには $960\text{ cm}^{-1}$ に極大値を持つ吸収帯が見られる。細孔径が0.5 nm以下と比較的小さくエポキシ化可能なオレフィン化合物には制限があり、さらにまた反応原料であるオレフィン化合物の細孔内部への拡散速度及び生成物であるエポキシ化合物の細孔内からの流出速度が遅く、工業的に十分な反応活性を得ることが困難である。さらに、生成物であるエポキシ化合物のエポキシ基の開環反応が起こり、結果として選択率が低下するという問題があった。

【0012】

これに対して特開平7-242649号公報では、アルミニウムを含まないゼオライトベータ（構造コード： $^*\text{BEA}$ ）と同様の構造を有する結晶性チタン含有分子ふるいを触媒として、過酸化水素または有機過酸化物を酸化剤にオレフィン化合物のエポキシ化反応を行う方法が開示されている。

## 【0013】

脱水状態で測定したアルミニウムを含まないゼオライトベータと同様の構造を有する結晶性チタン含有分子ふるいの赤外吸収スペクトルには $960\text{ cm}^{-1}$ に極大値を持つ吸収帯が見られる。

## 【0014】

\*BEAはTS-1の構造コードMFIに比べて大きな細孔径を有しているの  
で、立体的に嵩高い化合物の反応が可能になったり、拡散速度が大きくなって反  
応速度が向上するといった効果が期待された。実際に当該明細書にはTS-1で  
は反応しない化合物を酸化できるといった例示はあるが、エポキシ化反応の酸化  
剤として過酸化水素を用いた場合には酸化剤の転化率が低いこと、さらにはエ  
ポキシドの開環反応が起こってグリコールが生成し選択率の低下が生じるという  
問題がある。さらに、当該公報に記載の分子ふるいでは、活性低下速度が大きい  
、すなわち触媒寿命が短く再生処理を頻繁に繰り返す必要があり、この点が工業  
的規模で実施する上で大きな支障となる。

## 【0015】

一方、最近MFIや\*BEAとは異なる、構造コードMWWを有する合成ゼオ  
ライトが注目されている。その製造方法については、例えば特開昭63-297  
210号公報に開示されている。

## 【0016】

さらに、Peng Wu, Takashi Tatsumi, Takay  
uki Komatsuら(Chemistry Letters 774 (2  
000))によれば、チタン原子を結晶構造中に含有する構造コードMWWの結  
晶性チタノシリケートを製造し、これを触媒としてシクロヘキセンを過酸化水素  
を用いて酸化することにより、シクロヘキセンオキシドが製造できると報告され  
ている。脱水状態で測定したチタン原子を結晶構造中に含有する構造コードMW  
Wの結晶性チタノシリケートの赤外吸収スペクトルには $960\text{ cm}^{-1}$ に極大値を  
持つ吸収帯が見られる。

## 【0017】

しかしながら、目的物の収率はさほど高くなく、エポキシド、ジオールが共に

相当量生成していて、選択的にいずれかの化合物を与えるような傾向も見られず、工業的に利用するには問題がある。

#### 【 0 0 1 8 】

このように、チタノシリケートを触媒とし、過酸化物を酸化剤としたオレフィン化合物の酸化反応について様々な提案がなされているが、工業的に実施することが可能な技術は限られており、さらにいずれも適用できるオレフィン化合物の範囲が非常に狭く、多くのオレフィン化合物に対して工業的に適用可能なものはまだ例がない。

#### 【 0 0 1 9 】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、酸化反応の触媒に用いることが可能なチタノシリケートの提供、該チタノシリケートの製造方法の提供及び該チタノシリケートを用いた酸化反応による酸化化合物の製造方法の提供である。

#### 【 0 0 2 0 】

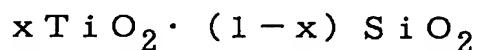
##### 【課題を解決するための手段】

上記の課題の解決を図るべく本発明者らは鋭意検討を行った。その結果、脱水状態で測定した赤外吸収スペクトルにおいて、該スペクトルのチャートが  $930 \pm 15 \text{ cm}^{-1}$  に極大値をもつ吸収帯を有するチタノシリケートが、酸化反応の触媒として有効に働き、高選択的に目的とする酸化化合物を与えることを見いだし本発明を完成させた。

#### 【 0 0 2 1 】

即ち、本発明（I）は、脱水状態で測定した赤外吸収スペクトルにおいて、該スペクトルのチャートが  $930 \pm 15 \text{ cm}^{-1}$  に極大値をもつ吸収帯を有することを特徴とする組成式（1）で表されるチタノシリケートである。

##### 組成式（1）



（式中  $x$  は  $0.0001 \sim 0.2$  である。）

#### 【 0 0 2 2 】

また、本発明（II）は、本発明（I）のチタノシリケートの製造方法である

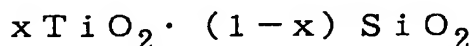
更に、本発明（III）は本発明（I）のチタノシリケートの存在下に過酸化物を酸化剤とし有機化合物の酸化反応を行うことを特徴とする酸化化合物の製造方法である。

## 【0023】

さらに、本発明は例えば以下の事項からなる。

〔1〕 脱水状態で測定した赤外吸収スペクトルにおいて、該スペクトルのチャートが  $930 \pm 15 \text{ cm}^{-1}$  に極大値をもつ吸収帯を有することを特徴とする組成式（1）で表されるチタノシリケート。

組成式（1）



（式中  $x$  は  $0.0001 \sim 0.2$  である。）

## 【0024】

〔2〕 脱水状態で測定した赤外吸収スペクトルにおいて、該スペクトルのチャートが  $930 \pm 15 \text{ cm}^{-1}$  に加えて  $865 \pm 15 \text{ cm}^{-1}$  にも極大値をもつ吸収帯を有することを特徴とする〔1〕に記載のチタノシリケート。

## 【0025】

〔3〕 脱水状態で測定した赤外吸収スペクトルにおいて、該スペクトルのチャートが  $930 \pm 15 \text{ cm}^{-1}$  に加えて  $1010 \pm 15 \text{ cm}^{-1}$  にも極大値を有する吸収帯を有することを特徴とする〔1〕又は〔2〕に記載のチタノシリケート。

## 【0026】

〔4〕 表1に記載した粉末X線回折線で特徴づけられる構造コードMWWを有する結晶性チタノシリケートである〔1〕～〔3〕のいずれかに記載のチタノシリケート。

## 【0027】

【表 2】

表1 MWW構造の与える粉末X線回折線

d/Å	相対強度 (s : 強い、m : 中程度、w : 弱い)
12. 3±0. 6	s
11. 0±0. 6	s
8. 8±0. 5	s
6. 2±0. 4	m
5. 5±0. 3	w
3. 9±0. 2	m
3. 7±0. 2	w
3. 4±0. 2	s

## 【0 0 2 8】

〔5〕 xが0. 0 0 1～0. 2であることを特徴とする〔1〕～〔4〕のいずれかに記載のチタノシリケート。

## 【0 0 2 9】

〔6〕 〔1〕～〔5〕のいずれかに記載のチタノシリケートを製造する方法において、該製造方法が以下の第1工程～第4工程を含むことを特徴とするチタノシリケートの製造方法。

## 第1工程

テンプレート化合物、硼素含有化合物、ケイ素含有化合物及び水を含有する混合物を加熱して前駆体を得る工程

## 第2工程

第1工程で得た前駆体を酸処理する工程

## 第3工程

第2工程で得た酸処理された前駆体をテンプレート化合物、チタン含有化合物および水を含有する混合物と共に加熱して再度前駆体を得る工程

## 第4工程

第3工程で得られた前駆体を焼成してチタノシリケートを得る工程

## 【0 0 3 0】

〔 7 〕 第 1 工程と第 2 工程の間に以下の第 1 - 2 工程を行い、第 2 工程で第 1 - 2 工程で得られた物質を前駆体として用いることを特徴とする〔 6 〕に記載のチタノシリケートの製造方法。

第 1 - 2 工程

第 1 工程で得た前駆体を焼成する工程

〔 0 0 3 1 〕

〔 8 〕 第 3 工程と第 4 工程の間に以下の第 3 - 2 工程を行い、第 4 工程で第 3 - 2 工程で得られた物質を前駆体として用いることを特徴とする〔 6 〕又は〔 7 〕に記載のゼオライト物質の製造方法。

第 3 - 2 工程

第 3 工程で得た前駆体を酸処理する工程

〔 0 0 3 2 〕

〔 9 〕 テンプレート化合物が窒素含有化合物であることを特徴とする〔 6 〕～〔 8 〕のいずれかに記載のチタノシリケートの製造方法。

〔 0 0 3 3 〕

〔 1 0 〕 窒素含有化合物がピペリジン、ヘキサメチレンイミン及び両者の混合物からなる群から選ばれた少なくとも一種以上であることを特徴とする〔 9 〕に記載のゼオライト物質の製造方法。

〔 0 0 3 4 〕

〔 1 1 〕 硼素含有化合物が硼酸、硼酸塩、酸化硼素、ハロゲン化硼素及びトリアルキル硼素類からなる群から選ばれた少なくとも一種以上であることを特徴とする〔 6 〕～〔 1 0 〕のいずれかに記載のチタノシリケートの製造方法。

〔 0 0 3 5 〕

〔 1 2 〕 ケイ素含有化合物がケイ酸、ケイ酸塩、酸化ケイ素、ハロゲン化ケイ素、フュムドシリカ類、テトラアルキルオルトケイ酸エステル類及びコロイダルシリカからなる群から選ばれた少なくとも一種以上であることを特徴とする〔 6 〕～〔 1 1 〕のいずれかに記載のチタノシリケートの製造方法。

〔 0 0 3 6 〕

〔 1 3 〕 第 1 工程の混合物における硼素とケイ素の割合が、そのモル比で硼

素：ケイ素＝0.3～10：1の範囲であることを特徴とする〔6〕～〔12〕のいずれかに記載のチタノシリケートの製造方法。

## 【0037】

〔14〕 第1工程の混合物における水とケイ素の割合が、そのモル比で水：ケイ素＝5～200：1の範囲であることを特徴とする〔6〕～〔13〕のいずれかに記載のチタノシリケートの製造方法。

## 【0038】

〔15〕 第1工程の混合物におけるテンプレート化合物とケイ素の割合が、そのモル比でテンプレート化合物：ケイ素＝0.1～5：1の範囲であることを特徴とする〔6〕～〔14〕のいずれかに記載のチタノシリケートの製造方法。

## 【0039】

〔16〕 第1工程での加熱温度が110℃～200℃の範囲であることを特徴とする〔6〕～〔15〕のいずれかに記載のチタノシリケートの製造方法。

## 【0040】

〔17〕 第2工程での酸処理に使用する酸が硝酸または硫酸であることを特徴とする〔6〕～〔16〕のいずれかに記載のチタノシリケートの製造方法。

## 【0041】

〔18〕 第3工程での加熱温度が110℃～200℃の範囲であることを特徴とする〔6〕～〔17〕のいずれかに記載のチタノシリケートの製造方法。

## 【0042】

〔19〕 第4工程での焼成温度が200℃～700℃の範囲であることを特徴とする〔6〕～〔18〕のいずれかに記載のチタノシリケートの製造方法。

## 【0043】

〔20〕 第1～2工程での焼成温度が200℃～700℃の範囲であることを特徴とする〔7〕～〔19〕のいずれかに記載のチタノシリケートの製造方法。

## 【0044】

〔21〕 第3工程において、第2工程で酸処理された前駆体とテンプレート化合物、チタン含有化合物及び水を含む混合物とをあらかじめ混合した後、

加熱することを特徴とする〔6〕～〔20〕のいずれかに記載のチタノシリケートの製造方法。

## 【0045】

〔22〕 第3工程において、第2工程で酸処理された前駆体、チタン含有化合物及び水を含有する混合物と、テンプレート化合物及び水を含有する混合物とを隔離して仕込み、前駆体、チタン含有化合物及び水を含有する混合物と、テンプレート化合物及び水を含有する混合物の蒸気とを接触させるドライゲル法を用いることを特徴とする〔6〕～〔21〕のいずれかに記載のチタノシリケートの製造方法。

## 【0046】

〔23〕 〔1〕～〔5〕のいずれかに記載のチタノシリケートの存在下に、過酸化物を酸化剤とし有機化合物の酸化反応を行うことを特徴とする酸化化合物の製造方法。

## 【0047】

〔24〕 酸化剤が、過酸化水素、*t*-ブチルヒドロペルオキシド、*t*-アミノヒドロペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド、エチルベンゼンヒドロペルオキシド、シクロヘキシルヒドロペルオキシド、メチルシクロヘキシルヒドロペルオキシド、テトラリンヒドロペルオキシド、イソブチルベンゼンヒドロペルオキシド、エチルナフタレンヒドロペルオキシド及び過酢酸からなる群から選ばれた少なくとも一種以上の化合物であることを特徴とする〔23〕に記載の酸化化合物の製造方法。

## 【0048】

〔25〕 酸化反応を、アルコール類、ケトン類、ニトリル類及び水からなる群から選ばれた少なくとも一種以上の溶媒存在下に行うことを特徴とする〔23〕又は〔24〕のいずれかに記載の酸化化合物の製造方法。

## 【0049】

〔26〕 有機化合物の酸化反応がエポキシ化反応またはジオール化反応であることを特徴とする〔23〕～〔25〕のいずれかに記載の酸化化合物の製造方法。



## 【 0 0 5 0 】

〔 2 7 〕 有機化合物の酸化反応がアンモオキシム化反応であることを特徴とする〔 2 3 〕 ～〔 2 5 〕 のいずれかに記載の酸化化合物の製造方法。

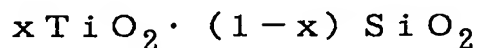
## 【 0 0 5 1 】

## 【 発明の実施の形態 】

以下、本発明について詳しく説明する。

まず、本発明（Ⅰ）について説明する。本発明（Ⅰ）は、脱水状態で測定した赤外吸収スペクトルにおいて、該スペクトルのチャートが  $930 \pm 15 \text{ cm}^{-1}$  に極大値をもつ吸収帯を有することを特徴とする組成式（１）で表されるチタノシリケートである。

## 組成式（１）



（式中  $x$  は  $0.0001 \sim 0.2$  である。）

## 【 0 0 5 2 】

本発明（Ⅰ）のチタノシリケートは、脱水状態で測定した赤外吸収スペクトルにおいて、該スペクトルのチャートが  $930 \pm 15 \text{ cm}^{-1}$  に極大値をもつ吸収帯を有するが、極大値をもつ吸収帯はこれのみに限定されるわけではなく、 $865 \pm 15 \text{ cm}^{-1}$ 、 $1010 \pm 15 \text{ cm}^{-1}$  にも極大値をもつ吸収帯が存在しても良い。また、一般のチタノシリケートに見られる  $960 \text{ cm}^{-1}$  に極大値をもつ吸収帯を併有していても良い。

## 【 0 0 5 3 】

本明細書中でいう「脱水状態」とは、 $800 \text{ cm}^{-1} \sim 1200 \text{ cm}^{-1}$  付近での赤外吸収スペクトル測定する際に妨害物質となる被測定物質の吸着水を取り除き、測定可能な状態であることを指す。一般に、本発明のチタノシリケートを吸着水が存在する状態で当該測定域の赤外吸収スペクトルを測定しても、そのチャートには  $930 \pm 15 \text{ cm}^{-1}$ 、 $865 \pm 15 \text{ cm}^{-1}$  及び  $1010 \pm 15 \text{ cm}^{-1}$  を極大値とするピークは見られない。これは、吸着水によって当該ピークを示す振動が妨げられていることが原因と思われる。従って、これらのピークを確認するために吸着水を除くことが必要である。ただし、被測定物質における吸着水の絶対

量は問題ではなく、当該領域での赤外吸収スペクトルの測定が可能な状態であればよい。

#### 【 0 0 5 4 】

通常、ここでのいう「脱水状態」の達成には、 $10^{-3}$  Pa の圧力下で  $500^{\circ}\text{C}$  に加熱しつつ 1 時間程度処理を行うことで可能である。より具体的には、チタノシリケートのサンプルに適量の臭化カリウムを加えペレット状に成形した後、石英製セルにセットし、 $10^{-3}$  Pa の圧力下、 $500^{\circ}\text{C}$  に加熱して 1 時間脱気を行うことで実現できる。

#### 【 0 0 5 5 】

本発明 (I) のチタノシリケートは、その構成単位である  $\text{TiO}_2$  及び  $\text{SiO}_2$  の存在比率をモル比にて規定することができる。従って、 $x$  の意味するところはチタノシリケート中の  $\text{TiO}_2$  の存在モル比率であり、また  $(1-x)$  は同じく  $\text{SiO}_2$  の存在モル比率である。言い換えるならば  $x/(1-x)$  はチタン/ケイ素のモル比を表すに過ぎず、チタノシリケート中に他の元素が存在することを否定するものではない。

#### 【 0 0 5 6 】

組成式 (1) における  $x$  の範囲としては  $0.001 \sim 0.2$  であり、好ましくは  $0.005 \sim 0.2$ 、より好ましくは  $0.01 \sim 0.1$  である。ケイ素を置換して骨格内に入っているチタン以外に結晶骨格外のサイト (部位) に存在するチタン種、例えば 6 配位のチタン種やアナターゼ状の酸化チタンが並存していてもよいが、一般にそうした骨格外のチタン種は副反応を促進したり、細孔を狭めて反応物質の拡散を阻害したりするため、その存在量が少ない方が好ましい。

#### 【 0 0 5 7 】

上記組成式 (1) で規定した  $x$  は骨格内に含まれるケイ素の比率を想定しているが、骨格内チタン以外に骨格外にもチタンが存在する場合に骨格内に含まれるチタンを精度良く定量することは現実的には難しい。一般には、例えば、紫外可視吸収スペクトルにより  $210\text{ nm}$  付近に吸収を与えるのが骨格内チタン、 $260\text{ nm}$  付近に吸収を与えるのが 6 配位の格子外チタン種、 $330\text{ nm}$  付近の吸収がアナターゼライクのチタン種と帰属されており、 $210\text{ nm}$  付近に吸収があれ

ば、そのチタノシリケートが骨格内チタンを有することがわかる。実際、本発明（I）のチタノシリケートは220nm付近に吸収があり、骨格内チタンが存在することを示している。しかし、他の波長にも吸収が存在する場合にこれらのチタン種の存在割合を定量的に議論することは核磁気共鳴法や赤外吸収法等の他の手法を組み合わせても困難である。

## 【0058】

唯一明らかなのは、元素分析などによる組成分析によって得られるチタンとケイ素の割合から計算されるチタン対ケイ素のモル比の値が、骨格内に含まれるチタンの量の最大値であるということである。上述したように骨格内に含まれるチタンのモル比を直接求めることは困難であるため、本発明では便宜的に組成式（1）のxとして組成分析により計算したチタンとケイ素のモル比を骨格内に含まれるチタンのモル比として使用する。

## 【0059】

本発明（I）のチタンがケイ素を置換しているチタノシリケートは、その反応性に大きな悪影響を与えない限りチタン、ケイ素、酸素以外に他の元素を含んでいてもよい。特に後述する硼素を構造補助剤（Structure Supporting Agent）として用いる製造方法で本発明（I）のチタノシリケートを製造する場合には、硼素の除去操作を行っても極微量の硼素が残留するケースが多い。しかし、極微量の硼素はその反応性に大きな悪影響を与えることがないため実質的に存在しても構わない。さらに、硼素に代わって他の3価金属であるアルミニウム、ガリウム、鉄、クロム等を構造補助剤として用いることも原理的には可能であり、そうした場合にはそれらの元素が骨格内および骨格外に微量残留することがある。

## 【0060】

一般にMCM-22の合成で用いられているようにナトリウム、カリウム等のアルカリ金属は鉱化剤としての働きが期待できるため、本発明（I）のチタノシリケートの製造の際に結晶化を促進する目的で用いることも可能である。しかし、一般にアルカリ金属は結晶性チタノシリケートの触媒機能を阻害する恐れがあるため、イオン交換等の方法で除去することが望ましい。

## 【0061】

構造コードMWWとは、公知の分子ふるいの構造の一種で、酸素10員環からなる細孔とスーパーケージ(0.7×0.7×1.8nm)を有することが大きな特徴である。構造の詳細については例えばアトラス第5版やインターネットのIZA Structure Commissionのホームページ(<http://www.iza-structure.org/>)上で閲覧することができる(2002年2月現在)。本構造を有する公知の分子ふるいとしてはMCM-22(Science(vol264, 1910(1994))), SSZ-25(欧州特許第231860号公報)、ITQ-1(Chem. Mater. (vol18, 2415(1996)))及びJ. Phys. Chem. B(vol1102, 44(1998))および、ERB-1(欧州特許第203032号公報)、PSH-3(米国特許第449409号公報)等が挙げられる。構造コードMWWを有する分子ふるいはその特徴的X線回折(以後、「XRD」と略す。)のパターンによって同定することが可能である。XRDパターンは、例えば、先のホームページでITQ-1のシミュレーションパターンを入手することもできる。

## 【0062】

次に本発明(II)について説明する。本発明(II)はチタノシリケートの製造方法が以下の第1工程～第4工程を含むことを特徴とするチタノシリケートの製造方法である。

## 第1工程

テンプレート化合物、硼素含有化合物、ケイ素含有化合物及び水を含有する混合物を加熱して前駆体を得る工程

## 第2工程

第1工程で得た前駆体を酸処理する工程

## 第3工程

第2工程で得た酸処理された前駆体をテンプレート化合物、チタン含有化合物および水を含有する混合物と共に加熱して再度前駆体を得る工程

## 第4工程

第3工程で得られた前駆体を焼成してチタノシリケートを得る工程

【0063】

一般的な結晶性MWW型チタノシリケートは、従来公知の直接合成法やアトムインプランテーション等のポストシンセシス法で合成することが可能である。アトムインプランテーションで合成するならば、例えば、硼素やアルミニウムを含有するMWW構造を有するモレキュラーシーブをまず合成し、水蒸気処理等で硼素やアルミニウムの少なくとも一部を除去し、続いて四塩化チタン等のチタン化合物と接触させればよい。

【0064】

これに対して本発明のチタノシリケートは、その理由は定かではないが現在のところ本発明（II）の製造方法でのみ製造することが可能である。即ち、本発明（II）のチタノシリケートの製造方法とは、テンプレート化合物、硼素含有化合物、ケイ素含有化合物及び水を含有する混合物を加熱して前駆体を得る工程と、次いで得られた前駆体を酸処理する工程、更に得られた酸処理された前駆体をテンプレート化合物、チタン含有化合物および水を含有する混合物と共に加熱して再度前駆体を得る工程、そして最後に得られた前駆体を焼成してチタノシリケートを得る工程の4つの工程を、該チタノシリケートの製造工程において含むことを特徴とするチタノシリケートの製造方法である。もちろん、各工程の間にこれら以外の工程があってもかまわない。

【0065】

まず、第1工程について説明する。本発明（II）のチタノシリケートの製造方法における第1工程は、テンプレート化合物、硼素含有化合物、ケイ素含有化合物及び水を含有する混合物を加熱して前駆体を得る工程である。

【0066】

ここで言う「テンプレート化合物」とは、MWW構造を有するゼオライトを合成する際にその構造、特に細孔の形状を規定する作用があるものであり、後に焼成することにより除去できるものであれば特に制限はない。その例としては一般的には窒素含有化合物を挙げることができ、特に具体例としてはピペリジン、ヘキサメチレンイミン、及び／又は両者の混合物を挙げることができるがこれに限

定されるわけではない。

【0067】

また、第1工程で用いることが可能な硼素化合物に特に制限はない。好ましい具体例としては、硼酸を挙げることができるが、硼酸塩として硼酸ナトリウム等の形態で用いることも可能である。

【0068】

さらに、第1工程で用いることが可能なケイ素含有化合物には特に制限はなく、具体的にはケイ酸、ケイ酸塩、酸化ケイ素、ハロゲン化ケイ素、フュームドシリカ類、テトラアルキルオルトケイ酸エステル類及びコロイダルシリカ等を挙げることができる。いずれの場合でも高純度のものが好ましいが、中でもコロイダルシリカの場合にはアルカリ含有量の少ないものがより好ましい。

【0069】

第1工程の混合物における硼素とケイ素の割合は、そのモル比で硼素：ケイ素＝0.3～10：1の範囲であることが好ましく、より好ましくは硼素：ケイ素＝0.5～5：1、さらに好ましくは硼素：ケイ素＝1～2：1の範囲である。

【0070】

また、第1工程の混合物における水とケイ素の割合は、そのモル比で水：ケイ素＝5～200：1の範囲であることが好ましく、より好ましくは水：ケイ素＝15～50：1の範囲である。

【0071】

さらに、第1工程の混合物におけるテンプレート化合物とケイ素の割合は、そのモル比でテンプレート化合物：ケイ素＝0.1～5：1の範囲であることが好ましく、より好ましくはテンプレート化合物：ケイ素＝0.3～3：1、さらに好ましくはテンプレート化合物：ケイ素＝0.5～2：1の範囲である。

【0072】

第1工程での加熱温度には特に制限はない。しかし、前駆体を合成する場合は水熱反応の条件下で行うことが好ましい。ここで言う「水熱反応」とは「標準化学用語辞典（日本化学会 編、丸善株式会社 平成3年3月30日 発行）」の「水熱反応」の項に記載があるように、高温の水、特に高温高压の水の存在のも

とで行われる物質の合成あるいは変性反応を指し、特に水熱反応を利用した合成反応を「水熱合成」という。従って、第1工程での加熱はテンプレート化合物、硼素含有化合物、ケイ素含有化合物及び水を含む混合物をオートクレーブ等の密閉容器に入れ、加熱しつつ加圧する水熱合成条件下で行うことが好ましい。好ましい温度としては110℃～200℃の範囲、より好ましく120℃～190℃の範囲である。

#### 【0073】

水熱合成における温度がこの範囲以下である場合、目的の生成物が得られなかったり、得られても加熱時間が長くなる恐れがあり実用的でない。また、温度がこの範囲以上の場合には、最終的に得られたチタノシリケートを用いた酸化反応での目的生成物収率が低下するため好ましくない。

#### 【0074】

さらに、水熱合成は、通常2時間～30日の範囲で行われ、より好ましい水熱合成時間は3時間～10日である。水熱合成時間がこの範囲以下であると、結晶化が不十分で高性能な前駆体を得られない恐れがある。また、この範囲以上の時間をかけても実質的に前駆体の性能向上は期待できず、むしろ他の相に転化したり粒径が大きくなったりといった悪影響が起こる場合もあり好ましくない。

#### 【0075】

次に第2工程について説明する。第2工程は第1工程で得た前駆体を酸処理して脱ホウ素化したシリケートを得る工程である。

#### 【0076】

第1工程で得た前駆体にそのまま酸処理を行うこともできるが、酸処理前に焼成を行い、その後酸処理することで骨格内のホウ素をより効率的に取り除くことが出来る。

#### 【0077】

ここで言う「酸処理」とは、酸との接触を意味し、具体的には酸を含んだ溶液、あるいは酸そのものを第1工程後に得た前駆体に接触させることを言う。接触の方法に特に制限はなく、前駆体に酸、あるいは酸の溶液を噴霧、塗布する方法でも、酸、あるいは酸の溶液に前駆体を浸漬する方法でもかまわない。簡便なの

は酸あるいは酸の溶液に前駆体を浸漬する方法であり、その方法が好ましい。

【0078】

酸との接触に用いる酸は、無機酸であっても有機酸であっても、また、それらの塩であってもよい。好ましい無機酸の具体例としては、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸を例示することができ、好ましい有機酸の具体例としては、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酒石酸を例示することができる。また、それらの塩として、ナトリウム塩、カリウム塩、カルシウム塩、マグネシウム塩、アンモニウム塩を例示することができる。

【0079】

酸を溶液として用いる場合は、その溶媒としては特に制限はない。具体的には水、アルコール類、エーテル類、エステル類、ケトン類を挙げることができ、特に水が適当である。

【0080】

酸の濃度にも特に制限はないが、 $0.1\text{ mol/l} \sim 10\text{ mol/l}$ 程度のものが好適に用いられる。温度は $0^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$ で行うことができるが、 $50^{\circ}\text{C} \sim 180^{\circ}\text{C}$ の範囲が好ましく、特に $60^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ が好ましい。処理時間は0.1時間～3日行えばよいが、2時間～1日が適当である。

【0081】

次に第3工程について説明する。第3工程は第2工程で得た脱ホウ素化したシリケートをテンプレート化合物、チタン含有化合物及び水を含む混合物と共に加熱して再度前駆体を得る工程である。

【0082】

ここで言う「テンプレート化合物」とは、第1工程で使用したものと同様にMW構造を有するゼオライトを合成する際にその構造、特に細孔の形状を規定する作用があるものであり、後に焼成することにより除去できるものであれば特に制限はない。その例としては一般的には窒素含有化合物を挙げることができ、特に具体例としてはピペリジン、ヘキサメチレンイミン、及び／又は両者の混合物を挙げることができるがこれに限定されるわけではない。

【0083】



また、第3工程で使用するテンプレート化合物は第1工程で使用するテンプレート化合物と同じであっても、異なっても良い。

## 【0084】

第3工程で用いることが可能なチタン含有化合物には特に制限はない。具体的には例えばチタン含有化合物として酸化チタン、ハロゲン化チタン、テトラアルキルオルトチタネート類等を挙げることができるが、これに限定されるわけではない。取り扱いの簡便さなどからハロゲン化チタン、テトラアルキルオルトチタネート類が好ましく、具体的には四フッ化チタン、テトラエチルオルトチタネート、テトラプロピルオルトチタネート、テトラブチルオルトチタネート等が好適に用いられる。

## 【0085】

第3工程で得られる前駆体は、第2工程で得られた酸処理前駆体とテンプレート化合物、チタン含有化合物および水を予めすべて混合し、混合物とした上で加熱し、第1工程と同様のいわゆる水熱合成を行って合成することができる。

## 【0086】

また、第3工程で得られる前駆体は、第2工程で得られた酸処理前駆体とチタン含有化合物と水の混合物を調製し、それを乾燥後、オートクレーブ中に水とテンプレート化合物の混合物とは隔離して仕込んで、加熱する事で水とテンプレート化合物の混合物の蒸気と接触させ結晶化を行う、いわゆるドライゲルコンバージョン法でも合成できる。

## 【0087】

第3工程の混合物におけるチタンと前駆体中のケイ素の割合は、そのモル比でチタン：ケイ素＝0.001～0.3：1の範囲であることが好ましい。より好ましくはチタン：ケイ素＝0.005～0.2：1の範囲、さらに好ましくはチタン：ケイ素＝0.01～0.2：1の範囲である。

## 【0088】

また、第3工程における水と前駆体中のケイ素の割合は、そのモル比で水：ケイ素＝5～200：1の範囲であることが好ましく、より好ましくは水：ケイ素＝15～50：1の範囲である。

## 【 0 0 8 9 】

さらに、第3工程におけるテンプレート化合物と前駆体中のケイ素の割合は、そのモル比でテンプレート化合物：ケイ素＝0.1～5：1の範囲であることが好ましく、より好ましくはテンプレート化合物：ケイ素＝0.3～3：1、より好ましくはテンプレート化合物：ケイ素＝0.5～2の範囲である。

## 【 0 0 9 0 】

第3工程での水熱合成の条件は、第1工程の説明で記載した条件と同じ条件を適用することが出来る。

## 【 0 0 9 1 】

次に第4工程について説明する。第4工程は第3工程で得た前駆体を焼成してチタノシリケートを得る工程である。

## 【 0 0 9 2 】

第1工程と第2工程の間および第4工程で行う前駆体の焼成方法に特に制限はなく、通常の触媒焼成などの公知の条件で行うことができる。密閉系で行っても流通系で行っても良く、テンプレート化合物が燃焼するのに必要な酸素が存在してさえいれば、必要に応じて窒素などの不活性ガス気流下で行っても良い。焼成温度は好ましくは200℃～700℃の範囲であり、より好ましくは300℃～650℃の範囲、最も好ましくは400℃～600℃の範囲である。焼成温度が200℃よりも低い場合、テンプレート化合物の除去が十分に行えない恐れがあり、逆に700℃より高いとMWW型結晶構造の破壊が起こる恐れがあり、結果として第1工程と第2工程の間の焼成では前駆体性能に、第4工程の焼成ではチタノシリケートに悪影響をもたらすために好ましくない。

## 【 0 0 9 3 】

また、焼成時の昇温速度は1℃／分が好ましいが、MWW型結晶構造の破壊が起こらない範囲であれば、これに限定されるわけではない。

## 【 0 0 9 4 】

以下に、本発明（II）のチタノシリケートの製造方法をより具体的に説明する。本発明（II）の製造方法は、ピペリジンまたはヘキサメチレンイミンをテンプレートとして、硼酸とケイ素含有化合物よりMWW型ボロシリケート（前駆

体)を合成し(以上が第1工程)、更にそのMWW型ボロシリケートを焼成、酸処理する(以上が第2工程)ことによって脱ホウ素を施したシリケート(酸処理された前駆体)を合成、この脱ホウ素を施したシリケートとオルトチタン酸テトラブチルから、ピペリジンまたはヘキサメチレンイミンをテンプレートとして、Ti含有層状前駆体を合成し(以上が第3工程)、このTi含有層状前駆体を焼成する(以上が第4工程)ことによってテンプレートを取り除き、MWW構造を有するチタノシリケートを得る方法である。

## 【0095】

本発明(II)の製造方法により得ることができるチタノシリケートを、そのまま酸化反応の触媒として使用することもできるが、当該製造方法で得られたチタノシリケートに存在する酸化反応に寄与しないチタン自身が縮合して生じたアナターゼ相は酸と接触させることによって少なくとも部分的に除去することができる。この酸との接触により、より高性能なチタノシリケート触媒を得ることができる。

## 【0096】

ここで言う酸との接触は、第4工程での焼成前、焼成後、あるいは焼成前後の両方で行なっても効果があるが、焼成前に前駆体の状態で施すことが最も効果的であり、特に焼成によるアナターゼ相の副生を大きく抑制することができる。

## 【0097】

また、ここで言う「酸との接触」とは、第2工程で説明した「酸との接触」と同じことを意味し、接触の方法、接触に用いる酸、接触に用いる酸の濃度、接触の時機、酸を溶液として使用する場合の溶媒等はいずれも第2工程で説明した条件を適用できる。

## 【0098】

最後に本発明(III)について説明する。本発明(III)は、本発明(I)のチタノシリケートの存在下に過酸化物を酸化剤とし有機化合物の酸化反応を行うことを特徴とする酸化化合物の製造方法である。

## 【0099】

本発明(III)において使用することが可能な過酸化物としては、具体的に

は例えば過酸化水素あるいは有機過酸化物を挙げることができる。有機過酸化物として例えば $\alpha$ -ブチルヒドロペルオキシド、 $\alpha$ -アミノヒドロペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド、エチルベンゼンヒドロペルオキシド、シクロヘキシルヒドロペルオキシド、メチルシクロヘキシルヒドロペルオキシド、テトラリンヒドロペルオキシド、イソブチルベンゼンヒドロペルオキシド、エチルナフタレンヒドロペルオキシド及び過酢酸を挙げることができるが、これに限定されるわけではない。また、これらの過酸化物の二種以上を混合して用いてもかまわない。更に、アンモオキシム化の際には過酸化物にアンモニアを加えて用いることもできる。

## 【0100】

過酸化物としては過酸化水素を使用することが最も好ましく、30質量%、60質量%、90質量%などの濃度の過酸化水素水溶液を使用することができる。添加する過酸化物の量には特に制限はなく、酸化反応を受ける原料である有機化合物の構造中に含まれる炭素-炭素二重結合に対して当量以上用いても、また条件によっては当量以下でもかまわない。

## 【0101】

本発明（III）の酸化化合物の製造方法に用いる有機化合物としては、いわゆる一分子内に炭素-炭素二重結合を有する化合物であればそれ以外に他の官能基を1つ以上有していても、いなくてもかまわない。この場合の「他の官能基」には、炭素-炭素二重結合も含まれることは言うまでもない。

## 【0102】

他の官能基の具体例としては、例えばアルケニル基、アルキニル基、アリール基、アレーン基、アルコール基、フェノール基、エーテル基、エポキシド基、ハロゲン基、アルデヒド基、ケトン基、カルボニル基、エステル基、アミド基、シアナート基、イソシアナート基、チオシアナート基、アミン基、ジアソ基、ニトロ基、ニトリル基、ニトロソ基、スルフィド基、スルホキシド基、スルフォン基、チオール基、オルトエステル基、尿素基及びイミノ基を挙げることができるが、これに限定されるわけではない。また、同種の官能基を2個以上有していても、さらに二種以上の官能基を有していてもいっこうに差し支えない。

## 【0103】

有機化合物のより具体的な例示としては、炭素数2～炭素数10のアルケン類、炭素数4～炭素数10のシクロアルケン類、アリルエーテル類、炭素数3～炭素数10の化合物類、多価アルコールのエーテル類、炭素数4～炭素数10のシクロアルカノン類及びカルボン酸エステル類等を挙げることができる。もちろんこれらの二種以上の混合物であってもかまわない。

## 【0104】

さらに具体的には、例えば炭素数2～炭素数10のアルケン類としては、エチレン、プロピレン、ブテン、ペンテン、ヘキセン、ヘプテン、オクテン、ノネン、デセン、2-ブテン、イソブテン、2-ペンテン、3-ペンテン、2-ヘキセン、3-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、2-ヘプテン、3-ヘプテン、2-オクテン、3-オクテン、2-ノネン、3-ノネン、2-デセン及び3-デセン等、炭素数4～炭素数10のシクロアルケン類としては、シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロヘプテン、シクロオクテン、シクロノネン及びシクロデセン等、

## 【0105】

アリルエーテル類としてはアリルメチルエーテル、アリルエチルエーテル、アリルプロピルエーテル、アリルブチルエーテル、アリルビニルエーテル及びジアリルエーテル等、炭素数3～炭素数10の化合物類としては、アリルアルコール、アリルブロマイド、アリルクロライド、アクロレイン、メタクロレイン及びアクリル酸等、

## 【0106】

多価アルコールのエーテル類としては、エチレングリコールモノアルケニルエーテル、エチレングリコールジアルケニルエーテル、1, 2-プロパンジオールモノアルケニルエーテル、1, 2-プロパンジオールジアルケニルエーテル、1, 3-プロパンジオールモノアルケニルエーテル、1, 3-プロパンジオールジアルケニルエーテル、1, 2-ブタンジオールモノアルケニルエーテル、1, 2-ブタンジオールジアルケニルエーテル、1, 3-ブタンジオールモノアルケニルエーテル、1, 3-ブタンジオールジアルケニルエーテル、1, 4-ブタンジ

オールモノアルケニルエーテル、1，4－ブタンジオールジアルケニルエーテル及びペンタエリスリトールモノアルケニルエーテル、ペンタエリスリトールジアルケニルエーテル、ペンタエリスリトールトリアルケニルエーテル及びペンタエリスリトールテトラアルケニルエーテル等、

## 【0107】

炭素数4～炭素数10のシクロアルカノン類としては、シクロペンタノン、シクロヘキサノン及びシクロヘプタノン等を例示することができる。

## 【0108】

又、カルボン酸エステル類としては、ギ酸アリル、酢酸アリル、酒石酸アリル、プロピオン酸アリル及びメタクリル酸アリル等を例示することができる。

## 【0109】

本発明（III）の酸化化合物の製造方法に用いる有機化合物と酸化剤の最も好ましい組み合わせの例としては、有機化合物としてはプロピレン、ジアリルエーテル、アリルアルコール、アリルクロライド、酢酸アリル、メタクリル酸アリル、シクロヘキセン及びシクロヘキサノンからなる群から選ばれる一種以上の化合物であり、且つ酸化剤としては過酸化水素である組み合わせを挙げることができる。

## 【0110】

本発明（III）の酸化化合物の製造方法において触媒として使用するチタノシリケートの量に特に限定はない。酸化反応の種類、反応温度、基質の反応性ならびに温度、過酸化物濃度、溶媒の種類および濃度、反応様式（バッチ方式、連続方式）によって好ましい範囲は変わり得る。スラリー系で使用するときには、通常、反応物混合物中の濃度として、0.1質量％～20質量％の範囲が適当あり、より好ましくは、0.5質量％～10質量％の範囲である。固定床流通反応系においては見かけ上これより大きな触媒量を用いることが好ましい。

## 【0111】

触媒として使用するチタノシリケートの形態にも特に制限はない。粉末、微小球、ペレット、押し出し成型品、あるいは担体に担持することも可能である。成型する際にはバインダーを用いることもできるが、好ましいバインダーや担体は

本質的に非酸性もしくは酸性の弱い物質で、過酸化物の分解反応あるいは目的酸化物分解反応を促進しないものが好ましい。

【 0 1 1 2 】

本発明（ I I I ）の酸化化合物の製造方法における酸化反応は、溶媒を用いなくても、あるいは適当な溶媒の存在下でも実施することができる。適当な溶媒の例としては、アルコール類、ケトン類、ニトリル類及び水等を挙げることができ、アルコール類の具体例として、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、 $\gamma$ -ブタノール、アミルアルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 2-ブタンジオール、ケトン類としてアセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、ニトリル類として、アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル等が挙げられる。これらは単独でも混合物としても用いることができる。好ましい溶媒としてはアセトン、アセトニトリル及び水が挙げられ、特にアセトニトリルが好ましい。

【 0 1 1 3 】

本発明（ I I I ）の酸化化合物の製造方法における酸化反応の反応温度に特に制限はない。好ましくは0℃～150℃の範囲であり、より好ましくは10℃～100℃の範囲である。0℃より低いと反応速度が遅く実用的でなく、150℃より高い場合は過酸化物の分解反応が顕著となり、さらには目的生成物の分解反応が促進される恐れもあり好ましくない。

【 0 1 1 4 】

また、一般に酸化反応が発熱反応であるため、反応温度を一定の範囲に制御するために、適当な方法で反応熱を除去することが望ましい。また、反応圧力に特に制限はない。

【 0 1 1 5 】

本発明（ I I I ）の酸化化合物の製造方法における酸化反応は、固定床、輸送床、攪拌スラリー、またはCSTR反応器のような適当な反応器または反応装置を使って、バッチ方式、連続方式、または半連続方式で行うことができ、どの方法を用いても良い。また、触媒であるチタノシリケート、基質としての有機化合

物、過酸化物からなる混合物は一度に全部を混合しても、順次混合してもよい。

【0116】

本反応において、希望する酸化化合物の分離は、通常の前製工程における分離前製方法で行うことができる。具体的には、例えばバッチ方式で反応を行った場合、酸化化合物の生成量が希望する域に達した後、分別蒸留、抽出蒸留、液液抽出、などの任意の公知の方法を使って酸化化合物を反応混合物から分離、回収することができる。

【0117】

スラリー型反応器の場合、濾過または遠心分離のような適当な方法により、チタノシリケート触媒を回収することができ、また、回収された触媒は酸化反応の触媒として再利用することができる。

【0118】

一方、固定床型反応器の場合、チタノシリケート触媒は反応器に保持されたまま、生成物である酸化化合物、溶媒、未反応の原料有機化合物及び過酸化物と容易に分離することができる。

【0119】

本発明（III）の酸化化合物の製造方法において、回収されたチタノシリケート触媒、未反応の原料有機化合物及び過酸化物は、適当な方法で前製後、あるいは前製することなく再び利用することが可能である。

【0120】

また、本発明（III）における回収されたチタノシリケート触媒は、一般に繰返し使用する毎に活性が低下し、初期の活性を示さなくなることがある。こうした場合には、回収された触媒の再生が必要となる。回収された触媒の再生は従来公知の方法を用いることができ、具体的には例えば、100℃～600℃の温度で空气中で焼成することで初期の活性まで再生することが可能である。

【0121】

【実施例】

以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、これらの実施例は本発明の概要を示すもので、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。



## 【0122】

〔実施例、比較例における用語の説明〕

アリルアルコール転化率の計算法

反応前に仕込んだアリルアルコールに対する、反応で消費されたアリルアルコールのモル割合。反応で消費されたアリルアルコールは、反応前後でのアリルアルコールの増減から算出した。

グリシドール選択率の計算法

反応後濾液の分析結果より算出したグリシドールとグリセリンのモル割合。

過酸化水素転化率の計算法

反応前に仕込んだ過酸化水素に対する、反応で消費された過酸化水素の割合。反応で消費された過酸化水素は、反応前後での過酸化水素の増減から算出した。

## 【0123】

過酸化水素有効率の算出

過酸化水素有効率とは、反応で消費された過酸化水素のうち、酸素への分解で消費された過酸化水素を除いた過酸化水素の割合を表す、即ち消費された過酸化水素のうちエポキシ化反応に消費された過酸化水素の割合を表す。

エポキシド収率

過酸化水素を用いた酸化反応終了後における、目的酸化生成物であるエポキシド化合物の過酸化水素基準の収率。仕込み過酸化水素に対するエポキシド化合物生成量のモル割合を表す。

## 【0124】

〔実施例、比較例における分析装置〕

チタノシリケート元素分析方法

チタノシリケートをテフロン（イー アイ デュポン ドゥ ヌムール アンドカンパニー 登録商標）ピーカーに計り取り、フッ酸（50質量%）を加えて溶解させた。これに純水を加え、理学社製卓上型プラズマ発光分析装置（JY 38S）を用いてチタン、ケイ素、硼素組成分析を行った。

## 【0125】

チタノシリケート赤外吸収スペクトル測定方法

臭化カリウム中にサンプルのチタノシリケートが3質量%含まれる固体100 mgをペレット状にした後、石英製セルにセットし、 $10^{-3}$  Paの圧力下、50℃で1時間脱気した。そのサンプルを室温まで冷却し、島津製作所製赤外吸収スペクトル測定装置（FTIR-8100）を用いてスペクトルの測定を行った。

#### 【0126】

##### 反応混合物の濾液中の有機化合物濃度分析

以下のガスクロマトグラフィー分析装置、条件にて測定した。

分析は内部標準法を用い、反応液10 mlに対し、内部標準として1, 4-ジオキサンを1 ml添加したものを分析液として、その内の0.4  $\mu$  lを注入して行った。

ガスクロマトグラフィー：島津製作所製GC-14B

カラム：キャピラリーカラムTC-WAX（長さ30 m、内径0.25 mm、膜厚0.25  $\mu$  m）

キャリアーガス：窒素（スプリット比20、カラム流量2 ml/min）

温度条件：検出器及び気化室温度が200℃、カラム温度は、分析開始から5分間は50℃に保持し、その後10℃/分の昇温速度で150℃まで昇温し、150℃で10分間保持、さらに、その後10℃/分昇温速度で200℃まで昇温し、25分間保持した。

検出器：FID（ $H_2$ 圧70 kPa、空気圧100 kPa）

#### 【0127】

##### 反応混合物の濾液中の過酸化水素濃度分析

京都電子科学工業社製の自動電位差滴定装置AT-012を用い、滴定試薬として、Ce（IV）を含む溶液を用い、電位差滴定を行った。

#### 【0128】

##### 実施例1：触媒1の製造

〔ボロシリケートの調製と酸処理〕

25℃で、ピペリジン（和光純薬工業株式会社製 純度98%）（以後、「PI」と略す。）243.2 gをイオン交換水684 gに溶解し、PI水溶液を調

製した。激しく攪拌しながらこのPI水溶液に硼酸（和光純薬工業株式会社製 9.5%）165.8gを加えた。30分間攪拌を行い硼酸の溶解を完全に進行させた後、フュームドシリカ（Cab-o-sil M7D）120gを加え、さらに2時間攪拌を続けモル比が、 $1 \cdot \text{SiO}_2 : 0.67 \cdot \text{B}_2\text{O}_3 : 1.4 \cdot \text{PI} : 19 \cdot \text{H}_2\text{O}$ となる混合物を得た。

## 【0129】

この混合物を2リットルのテフロン（イー アイ デュポン ドゥ ヌムール アンド カンパニー 登録商標）製のオートクレーブへ移し、170℃の温度下100rpmの回転速度で120時間攪拌を行った。攪拌終了後、内容物を25℃まで冷却し、濾過により内容物から固体生成物を分離し、さらに、イオン交換水を用い、固体生成物を洗浄し、洗浄水のpHが9以下になるまで洗浄を繰り返した。こうして得た固体生成物を80℃の温度下で乾燥し、600℃の温度下で焼成した。その得られた固体生成物1gに対して、6mol/lの硝酸を30ml加え、100℃の温度下で20時間酸処理し、酸処理終了後、濾過により得た固体を600℃の温度下で10時間焼成した。この固体（脱ボロシリケートA）の硼素/ケイ素のモル比は0.0217であった。さらに、この固体1gに対して、6mol/lの硝酸を30ml加え、100℃の温度下で20時間酸処理した。酸処理終了後、濾過により得た固体（脱ボロシリケートB）の硼素/ケイ素のモル比は0.0017であった。

## 【0130】

## [MWW型チタノシリケートの調製]

25℃で、PI（和光純薬工業株式会社製 純度98%）14.5gをイオン交換水30gに溶解し、PI水溶液を調製した。激しく攪拌しながらこのPI水溶液にテトラブチルオルトチタネート（和光純薬工業株式会社製 純度95%）2.0gを加えた。30分間攪拌を行いテトラブチルオルトチタネートの加水分解を完全に進行させた後、予め調製しておいた硼素/ケイ素のモル比0.0017の脱ボロシリケートB10gを加え、さらに2時間攪拌を続け、モル比が、 $1 \cdot \text{SiO}_2 : 0.033 \cdot \text{TiO}_2 : 1 \cdot \text{PI} : 10 \cdot \text{H}_2\text{O}$ となる混合物を得た。

## 【 0 1 3 1 】

この混合物を 1 5 0 m l のテフロン（イー アイ デュボン ドゥ ヌムール  
 アンド カンパニー 登録商標）製のオートクレーブへ移し、1 7 5℃の温度  
 下 4 0 r p m の回転速度で 1 5 8 時間攪拌をを行った。攪拌終了後、内容物を 2  
 5℃まで冷却し、濾過により内容物から固体生成物を分離し、さらに、イオン交  
 換水を用い、固体生成物を洗浄し、洗浄水の p H が 9 以下になるまで洗浄を繰り  
 返した。こうして得た固体生成物を 8 0℃の温度下で乾燥し、その得られた固体  
 生成物 1 g に対して、2 m o l / l の硝酸を 2 0 m l 加え、1 0 0℃の温度下で  
 2 0 時間酸処理した。酸処理終了後、濾過により得た固体を 6 0 0℃の温度下で  
 1 0 時間焼成し、最終的な目的生成物である M W W 型チタノシリケート触媒を得  
 た。このチタノシリケート触媒のチタン／ケイ素のモル比は 0 . 0 2 3 3 であり  
 、硼素／ケイ素のモル比は 0 . 0 0 1 8 であった。また、脱水状態で測定した赤  
 外吸収スペクトルにおいて、該スペクトルのチャートが  $930\text{ cm}^{-1}$  に極大値を  
 もつ吸収帯が見られた。スペクトルを図 1 に示す。

## 【 0 1 3 2 】

実施例 2 : 触媒 2 の製造

## [ M W W 型チタノシリケートの調製 ]

2 5℃で、イオン交換水 2 g と過酸化水素（和光純薬工業株式会社製 純度 3  
 1 %）1 g の水溶液にテトラブチルオルトチタネート（和光純薬工業株式会社製  
 純度 9 5 %）0 . 2 g を加えた。3 0 分間攪拌を行いテトラブチルオルトチタ  
 ネートの加水分解を完全に進行させた後、3 0 分間攪拌してを溶解し、イオン交  
 換水 9 g と実施例 1 で調製した硼素／ケイ素のモル比 0 . 0 2 1 7 の脱ボロシリ  
 ケート A 1 0 g を加え、1 0 分間攪拌を続けた。その後攪拌しながら、1 0 0℃  
 の温度下で 3 時間かけて水分を蒸発させ、モル比が、 $1 \cdot \text{SiO}_2 : 0 . 0 3 3$   
 $\cdot \text{TiO}_2$  となる固体混合物を得た。

## 【 0 1 3 3 】

この固体混合物を 5 m l のテフロン（イー アイ デュボン ドゥ ヌムール  
 アンド カンパニー 登録商標）製ビーカーに入れ、イオン交換水 1 . 5 g と  
 P I （和光純薬工業株式会社製 純度 9 8 %）2 . 5 g が予め入れられた 5 0 m

1 のテフロン（イー アイ デュポン ドゥ ヌムール アンド カンパニー 登録商標）製のオートクレーブへ移し、 $170^{\circ}\text{C}$  の温度下で 158 時間静止加熱した。加熱終了後、内容物を  $25^{\circ}\text{C}$  まで冷却し、濾過により内容物から固体生成物を分離し、さらに、イオン交換水を用い、固体生成物を洗浄し、洗浄水の pH が 9 以下になるまで洗浄を繰り返した。こうして得た固体生成物を  $80^{\circ}\text{C}$  の温度下で乾燥し、その得られた固体生成物 1 g に対して、 $2\text{ mol/l}$  の硝酸を 100 ml 加え、 $100^{\circ}\text{C}$  の温度下で 20 時間酸処理し、酸処理終了後、濾過により得た固体を  $600^{\circ}\text{C}$  の温度下で 10 時間焼成し、最終的な目的生成物 MWW 型チタノシリケート触媒を得た。このチタノシリケート触媒のチタン／ケイ素のモル比は 0.0167 であり、硼素／ケイ素のモル比は 0.0018 であった。

また、脱水状態で測定した赤外吸収スペクトルにおいて、該スペクトルのチャートが  $930\text{ cm}^{-1}$  に極大値をもつ吸収帯が見られた。スペクトルを図 2 に示す。

【0134】

実施例 1 ～実施例 2 で得た触媒 1 ～触媒 2 のチタン／ケイ素のモル比、硼素／ケイ素のモル比を表 2 に示した。

【0135】

【表 3】

表2

	番号	チタン/ケイ素のモル比	硼素/ケイ素のモル比
実施例 1	触媒1	0.0233	0.0018
実施例 2	触媒2	0.0167	0.0018

【 0 1 3 6 】

実施例 3 : チタノシリケート触媒 1 を用いた酸化化合物の製造

温度計、還流冷却器、磁気攪拌子を備えた、20 ml の三口フラスコにアリルアルコール 0.58 g (10 mmol)、溶媒としてアセトニトリル 3.9 g (5 ml)、を加え、次いで実施例 1 に示した MWW 型チタノシリケート触媒 (50 mg) を仕込み、60℃ の湯浴で加熱し、激しく攪拌した。反応混合物の温度が 57℃ に達した直後、30 質量% の過酸化水素水溶液 1.1 g (過酸化水素として 10 mmol) を系に加え、この時点を反応開始時刻とし、反応開始から 30 分経過するまで攪拌を続けた。反応開始から 30 分後すぐさま反応混合物を氷冷し反応を停止した。その後、反応混合物を濾過し、未反応のアリルアルコール、未反応の過酸化水素、水、生成物、および溶媒と触媒とを分離した。この時、得られた濾液中の有機物質濃度をガスクロマトグラフィーを用いて分析し、また、未反応の過酸化水素濃度を  $\text{Ce (IV)}$  を用いた電位差滴定により求めた。反応成績を表 3 に示す。アリルアルコールの転化率は 95.9% であり、生成したエポキシ化合物であるグリシドールの選択率は 99.7% であった。また、過酸化水素の転化率は 97.6% であり、過酸化水素の有効率は 98.0% であった。

【 0 1 3 7 】

【表 4】

表 3

	番号	触媒の種類		反応に用いた
		チタン/ケイ素モル比 <sup>*1</sup>	珪素/ケイ素モル比 <sup>*2</sup>	
実施例 3	触媒 1	0.0233	0.0018	溶媒
実施例 4	触媒 2	0.0167	0.0018	アセトニトリル
比較例 1	[TiB]-MWW型	0.0217	0.0204	アセトニトリル
比較例 2	MFI 型	0.0192	-	アセトニトリル

	転化率(%)		選択率(mol%) <sup>*3</sup>		過酸化水素有効率(%) <sup>*4</sup>
	アリルアルコール <sup>*1</sup>	過酸化水素 <sup>*2</sup>	グリシドール	グリセリン	
実施例 3	95.9	97.6	99.7	0.3	98.0
実施例 4	97.0	98.0	100	0	99.0
比較例 1	77.1	79.5	99.0	1.0	96.0
比較例 2	20.6	19.3	88.0	12.0	94.0

\*1 アリルアルコール転化率：消費されたアリルアルコール(mol)/原料アリルアルコール(mol) X 100(%)

\*2 過酸化水素転化率：消費された過酸化水素(mol)/原料過酸化水素(mol) X 100(%)

\*3 グリシドール選択率：グリシドール(mol) / (グリシドール(mol) + グリセリン(mol)) X 100 (mol%)

\*4 グリセリン選択率：グリセリン(mol) / (グリシドール(mol) + グリセリン(mol)) X 100 (mol%)

\*5 過酸化水素有効率：(グリシドール(mol) + グリセリン(mol)) / 消費された過酸化水素(mol) X 100 (%)

\*6 モル比(OP発光分光分析により算出)

【0138】

## 実施例 4：チタノシリケート触媒 2 を用いた酸化化合物の製造

実施例 2 に示した MWW 型チタノシリケート触媒 (50 mg) を用いる他は実施例 3 と同様の操作を行った。反応成績を表 3 に示す。アリルアルコールの転化率は 97.0% であり、生成したエポキシ化合物であるグリシドールの選択率は 100% であった。また、過酸化水素の転化率は 98.0% であり、過酸化水素



の有効率は99.0%であった。

【0139】

比較例1：直接合成法によるMWW型チタノシリケートの製造と酸化化合物の製造

25℃で、PI（和光純薬工業株式会社製 純度98%）182.5gをイオン交換水513gに溶解し、PI水溶液を調製した。このPI水溶液を2等分に分け、激しく攪拌しながら一方に、テトラブチルオルトチタネート（和光純薬工業株式会社製 純度95%）18.0g、もう一方に硼酸（和光純薬工業株式会社製99.5%）124.2gを加えた。30分間攪拌を行いテトラブチルオルトチタネートの加水分解反応を完全に進行させた後、フュームドシリカ（Cab-o-sil M7D）45gをチタン、ホウ素を含む溶液それぞれに加えた。シリカ添加後1時間攪拌を行い2種の均一なゲルを得た。この2種のゲルを混合し、さらに1時間30分攪拌を続けモル比が、 $1 \cdot \text{SiO}_2 : 0.033 \cdot \text{TiO}_2 : 0.67 \cdot \text{B}_2\text{O}_3 : 1.4 \cdot \text{PI} : 19 \cdot \text{H}_2\text{O}$ となる混合物を得た。

【0140】

このゲルを2リットルのテフロン（イー アイ デュポン ドゥ ヌムール アンド カンパニー 登録商標）製のオートクレーブへ移し、130℃の温度下100rpmの回転速度で24時間攪拌を行い、次いで150℃の温度下100rpmの回転速度で24時間攪拌を行い、さらに、170℃の温度下100rpmの回転速度で120時間攪拌を行った。攪拌終了後、内容物を25℃まで冷却し、濾過により内容物から固体生成物を分離し、さらに、イオン交換水を用い、固体生成物を洗浄し、洗浄水のpHが9以下になるまで洗浄を繰り返した。こうして得た固体生成物を50℃の温度下で乾燥し、その得られた固体生成物1gに対して、6mol/lの硝酸を20ml加え、100℃の温度下で20時間酸処理し、酸処理終了後濾過により得た固体を530℃の温度下で10時間焼成し、MWW型チタノシリケート触媒を得た。このチタノシリケート触媒のチタン/ケイ素のモル比は0.0217であり、硼素/ケイ素のモル比は0.0204であった。また、脱水状態で測定した赤外吸収スペクトルにおいて、該スペクトルのチャートが $960\text{ cm}^{-1}$ に極大値をもつ吸収帯が見られた。スペクトルを図3に

示す。

この直接合成法によるMWW型チタノシリケート触媒を使用する他は、実施例3同様の操作を行った。反応成績を表3に示す。

【0141】

#### 比較例2：MFI型チタノシリケート触媒の製造と酸化化合物の製造

磁気攪拌子を備えた500mlのビーカーにテトラエチルオルトシリケート（和光純薬工業株式会社製）62.5gを加え、次いで30℃の温度下、20質量%のテトラプロピルアンモニウムヒドロキシド水溶液（東京化成工業社製）107gを10分間で加えた。1.0時間攪拌後、イソプロピルアルコール（和光純薬社製）38gとテトラブチルオルトチタネート（東京化成社製）14gの混合物を30分かけて加えた。30℃で30分間攪拌した後、80℃の湯浴を用いて混合物を加熱し、2時間攪拌を続けた。こうして得た混合物に水を230g加え、テフロン（イー アイ デュポン ドゥ ヌムール アンド カンパニー 登録商標）製のオートクレーブに移し、175℃で48時間水熱合成を行った。水熱合成終了後、内容物をオートクレーブから取り出し、遠心分離により固体生成物を分離した。こうして得た固体生成物を蒸留水を用い洗浄した。洗浄終了後、空気存在下、500℃で8時間焼成し、有機物の除去を行った。更に、焼成により得られた固体物1gに対し、1.0mol/lの硝酸水溶液20mlを用いて酸洗浄を12時間行い、酸洗浄終了後、濾過により固体生成物を分離した。次いで、この固体生成物を500℃、12時間、空気存在下焼成し、チタン/ケイ素のモル比が0.0192である目的のMFI型チタノシリケート触媒を得た。また、脱水状態で測定した赤外吸収スペクトルにおいて、該スペクトルのチャートが960 $\text{cm}^{-1}$ に極大値をもつ吸収帯が見られた。スペクトルを図4に示す。

このMFI型チタノシリケート触媒を使用する他は、実施例3同様の操作を行った。反応成績を表3に示す。

【0142】

#### 実施例5：反応基質の検討

温度計、還流冷却器、磁気攪拌子を備えた、20mlの三口フラスコに2-ヘキセン0.84g（10mmol）、アセトニトリル7.8g（10ml）を加

え、次いで実施例 1 に示した MWW 型チタノシリケート触媒 1 (50 mg) を仕込み、60℃の湯浴で加熱し、激しく攪拌した。反応混合物の温度が 57℃に達した直後、30 質量%の過酸化水素 1.1 g (過酸化水素として 10 mmol) を系に加え、この時点を反応開始時刻とし、反応開始から 2 時間経過するまで攪拌を続けた。反応開始から 2 時間後すぐさま反応混合物を氷冷し、反応を停止した。その後、反応混合物を濾過し、未反応の 2-ヘキセン、未反応の過酸化水素、水、生成物、及び溶媒と触媒を分離した。この時、得られた濾液中の有機物質濃度をガスクロマトグラフィーを用いて分析し、また、未反応の過酸化水素濃度を Ce(IV) を用いた電位差滴定により求めた。反応成績を表 4 に示す。目的エポキシド化合物である 2, 3-エポキシヘキサンの収率は、70.0%であった。

【0143】

【表 5】

表 4

	基質	エポキシド生成物	エポキシド収率(%)*1
実施例 5	2-ヘキセン	2, 3-エポキシヘキサン	70.0
実施例 6	シクロヘキセン	シクロヘキセンオキシド	7.5
比較例 3	2-ヘキセン	2, 3-エポキシヘキサン	50.3
比較例 4	シクロヘキセン	シクロヘキセンオキシド	2.2
比較例 5	2-ヘキセン	2, 3-エポキシヘキサン	16.8
比較例 6	シクロヘキセン	シクロヘキセンオキシド	0.9

\*1 エポキシド収率：エポキシド生成量(mol)/原料過酸化水素量(mol) X100(%)

【0144】

実施例 6

シクロヘキセン 0.82 g (10 mmol)、30 質量%の過酸化水素 0.55 g (過酸化水素として 5 mmol) を用いる他は実施例 5 と同様の操作を行った。反応成績を表 4 に示す。目的エポキシド化合物であるシクロヘキセンオキシドの収率は、7.5%であった。

【0145】

比較例 3～比較例 4

比較例 1 で得た直接合成法による MWW 型チタノシリケート触媒を使用する他

は実施例 5 ～実施例 6 と同様の操作を行った。反応成績を表 4 に示す。目的エポキシド化合物である 2, 3 - エポキシヘキサンの収率は、5 0 . 3 %、シクロヘキセンオキシドの収率は、2 . 2 %であった。

【0 1 4 6】

#### 比較例 5 ～比較例 6

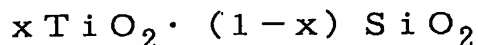
比較例 2 で得た M F I 型チタノシリケート触媒を使用する他は実施例 5 ～実施例 6 と同様の操作を行った。反応成績を表 4 に示す。目的エポキシド化合物である 2, 3 - エポキシヘキサンの収率は、1 6 . 8 %、シクロヘキセンオキシドの収率は、0 . 9 %であった。

【0 1 4 7】

#### 【発明の効果】

以上述べてきたように、従来公知のチタノシリケート触媒に比べて本明細書記載の下記組成式 (1) で表され且つ脱水状態で測定した赤外吸収スペクトルにおいて、該スペクトルのチャートが  $930 \pm 15 \text{ cm}^{-1}$  に極大値をもつ吸収帯を有することを特徴とするチタノシリケート触媒は、過酸化物を酸化剤とした酸化反応による、有機化合物の酸化化合物の製造において非常に有用な触媒となることは明らかである。

#### 組成式 (1)



(式中 x は 0 . 0 0 0 1 ～ 0 . 2 である。)

【0 1 4 8】

また、本明細書記載の当該チタノシリケート触媒の製造方法によれば、効率よく高性能なチタノシリケート触媒を得ることができることは明らかである。

#### 【図面の簡単な説明】

##### 【図 1】

実施例 1 で製造したチタノシリケートの赤外吸収スペクトルである。

##### 【図 2】

実施例 2 で製造したチタノシリケートの赤外吸収スペクトルである。

【図 3】

比較例 1 で製造したチタノシリケートの赤外吸収スペクトルである。

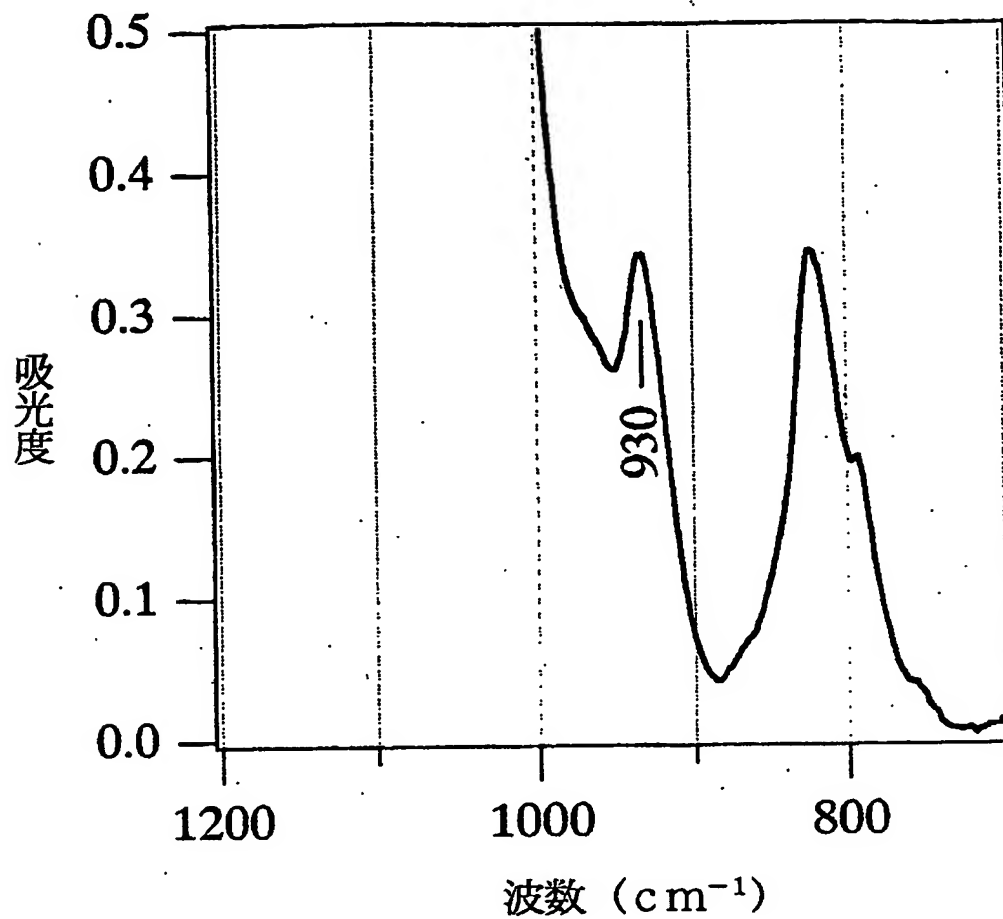
【図 4】

比較例 2 で製造したチタノシリケートの赤外吸収スペクトルである。

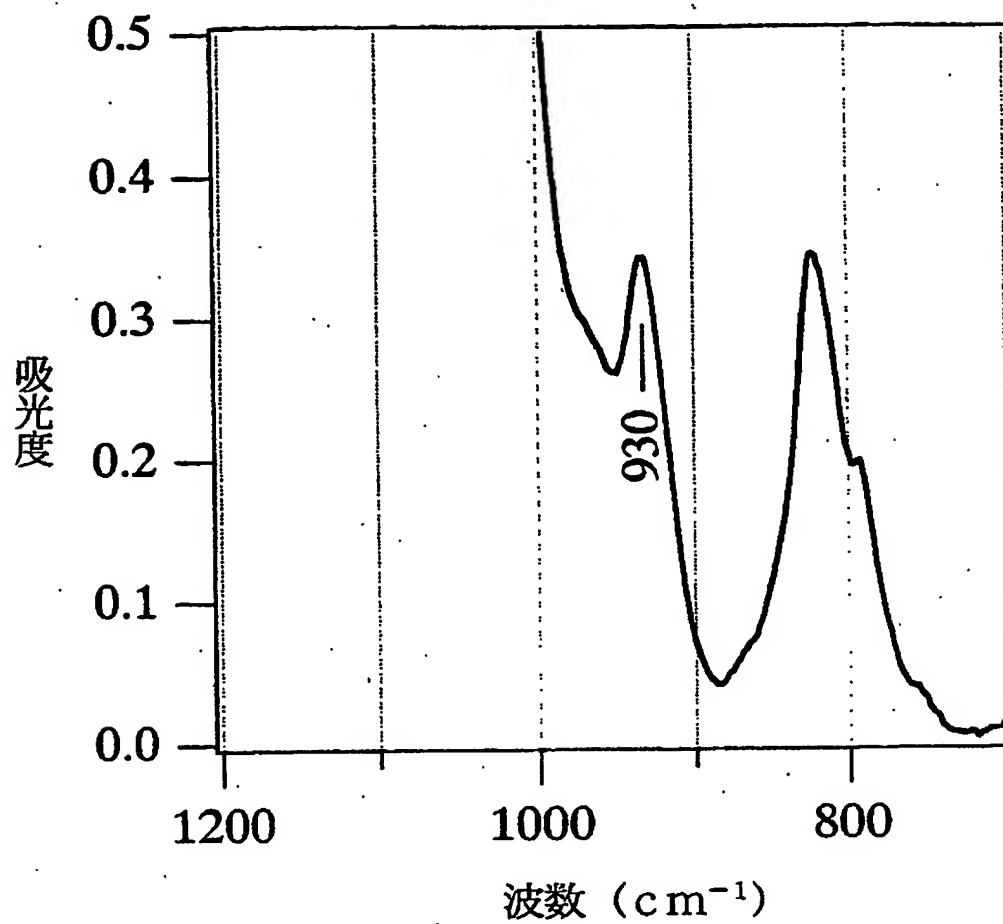
【書類名】

図面

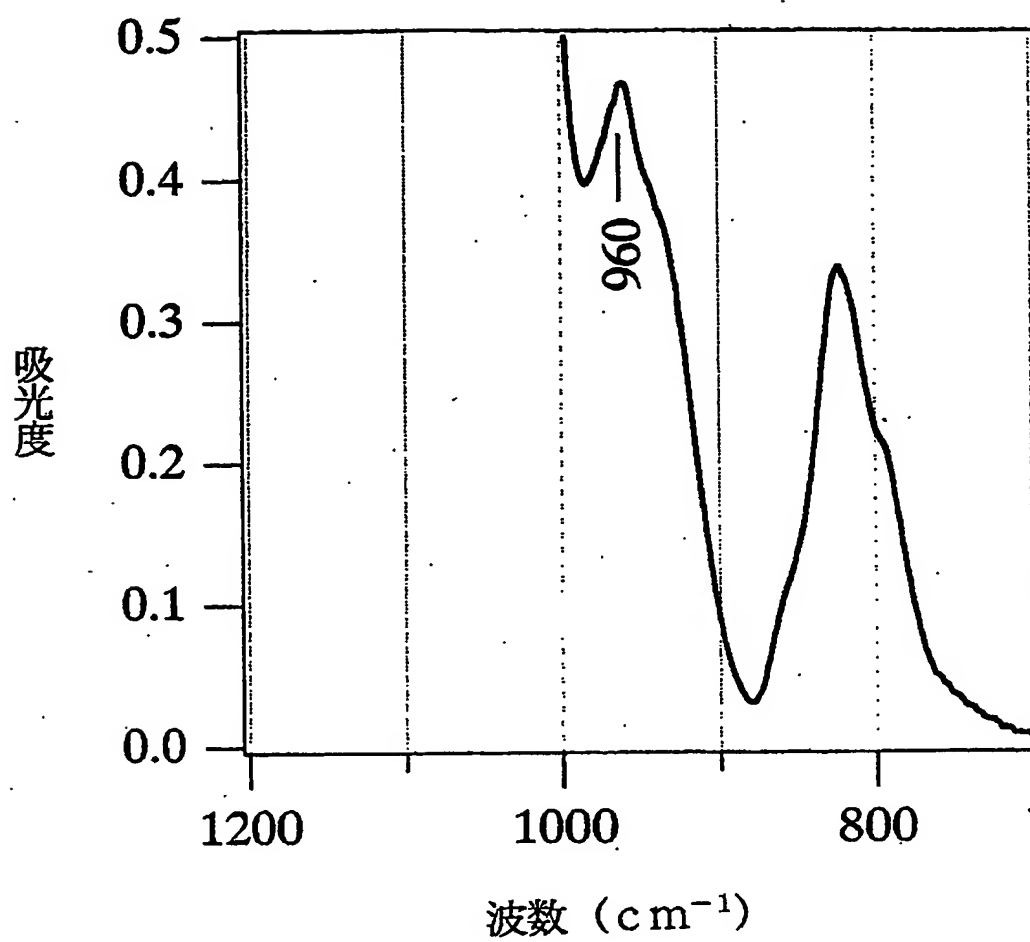
【図1】



【図2】

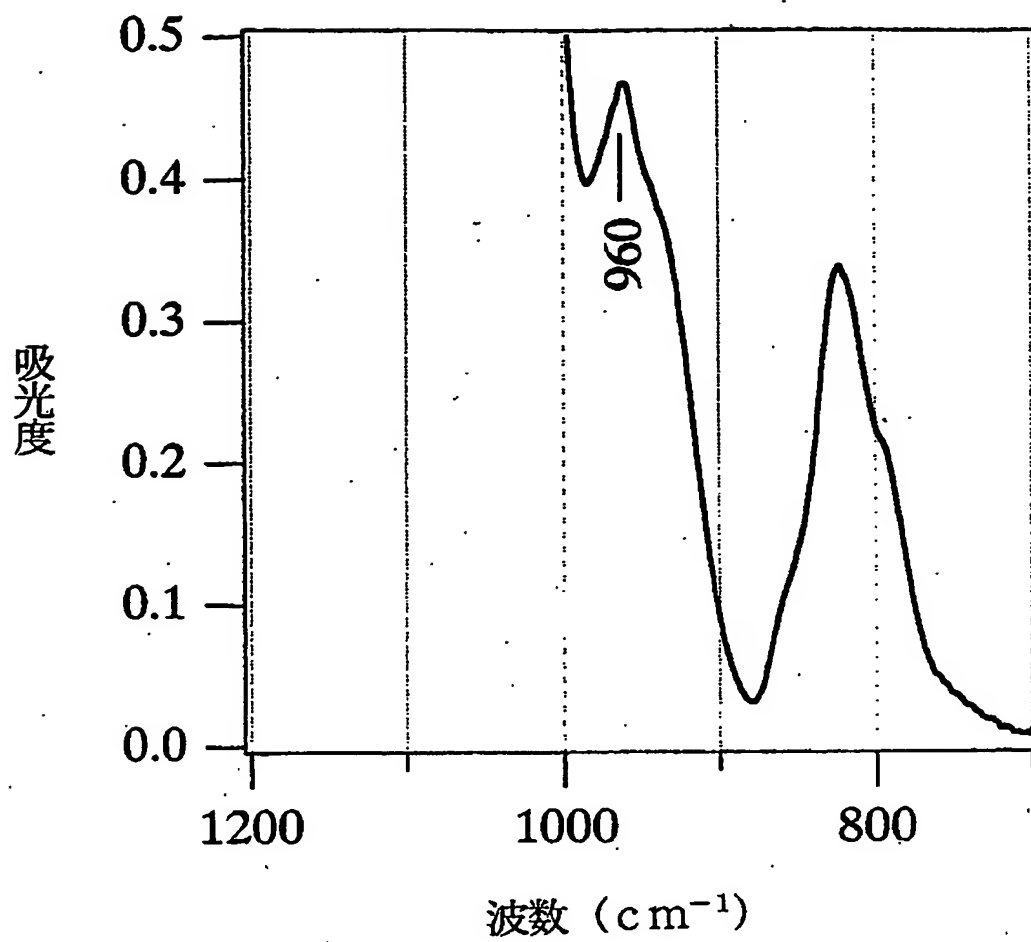


【图3】





【図4】



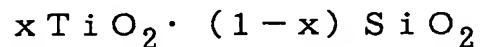
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 有機化合物の酸化反応の触媒に用いることが可能なチタノシリケート触媒の提供、該触媒の製造方法の提供、及び該触媒を用いた酸化反応による酸化化合物の製造方法の提供。

【解決手段】 脱水状態で測定した赤外吸収スペクトルにおいて、該スペクトルのチャートが  $930 \pm 15 \text{ cm}^{-1}$  に極大値をもつ吸収帯を有することを特徴とする組成式 (1) で表されるチタノシリケートが、酸化化合物製造用触媒として有効であることを見いだした。

組成式 (1)



(式中  $x$  は  $0.0001 \sim 0.2$  である。)

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2002-061541
受付番号	50200316068
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成14年 3月 8日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成14年 3月 7日
-------	-------------

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002004].

1. 変更年月日	1990年 8月27日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都港区芝大門1丁目13番9号
氏 名	昭和電工株式会社